



PRODUCTION OF POROUS SILICON CARBIDE SINTERED COMPACT

Publication number: JP5139861
Publication date: 1993-06-08

Inventor:

ITO ATSUSHI; NINOMIYA TAKESHI; TAKADA KOZO

Applicant:

IBIDEN CO LTD

Classification:

- international:

C04B35/626; C04B38/00; C04B38/06; F01N3/02; F02B3/06; **C04B35/626; C04B38/00; C04B38/06; F01N3/02;** F02B3/00; (IPC1-7): C04B35/56; C04B38/06;

F01N3/02

- European:

C04B38/00C; C04B38/00D; C04B38/06F2D12

Application number: JP19910297396 19911113 Priority number(s): JP19910297396 19911113

Report a data error here

Abstract of JP5139861

PURPOSE:To provide a method for producing a porous silicon carbide sintered compact having excellent characteristics as a particulate filter for diesel engines having a desired pore diameter by precisely controlling the size of pore diameter. CONSTITUTION:In this invention, beta type polycrystalline silicon carbide having 0.1-5mum, average grain diameter is initially mixed with powder having an average grain diameter within the range of 0.5-100mum and larger than that of the betatype polycrystalline silicon carbide. The mixture is then burned at 1700-2300 deg.C For example, alpha type silicon carbide, sinterable in the solid phase with the silicon carbide and having a higher decomposition temperature than the burning temperature is used as the powder having the large average grain diameter. Crystals having a uniform size are produced by adding the powder capable of suppressing the abnormal grain growth.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-139861

(43)Date of publication of application: 08.06.1993

(51)Int.Cl.

CO4B 38/06 CO4B 35/56

F01N 3/02

(21)Application number: 03-297396

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing:

13.11.1991

(72)Inventor: ITO ATSUSHI

NINOMIYA TAKESHI

TAKADA KOZO

(54) PRODUCTION OF POROUS SILICON CARBIDE SINTERED COMPACT

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing a porous silicon carbide sintered compact having excellent characteristics as a particulate filter for diesel engines having a desired pore diameter by precisely controlling the size of pore diameter.

CONSTITUTION: In this invention, β type polycrystalline silicon carbide having 0.1–5 μ m, average grain diameter is initially mixed with powder having an average grain diameter within the range of 0.5–100 μ m and larger than that of the β type polycrystalline silicon carbide. The mixture is then burned at 1700–2300° C For example, α type silicon carbide, sinterable in the solid phase with the silicon carbide and having a higher decomposition temperature than the burning temperature is used as the powder having the large average grain diameter. Crystals having a uniform size are produced by adding the powder capable of suppressing the abnormal grain growth.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]How to manufacture beta type porous silicon carbide sintered compact by mixing larger powder which is within the limits whose mean particle diameter is 0.5–100 micrometers than mean particle diameter of beta type polycrystal silicon carbide, and calcinating the mixture at temperature of 1700–2300 ** to beta type polycrystal silicon carbide whose mean particle diameter is 0.1–5 micrometers.

[Claim 2]A manufacturing method of the porous silicon carbide sintered compact according to claim 1 which carries out solid phase sintering of said powder with big mean particle diameter to silicon carbide, and has decomposition temperature higher than said calcination temperature. [Claim 3]A manufacturing method of the porous silicon carbide sintered compact according to claim 2 in which said powder with big mean particle diameter is carbide.

[Claim 4]A manufacturing method of the porous silicon carbide sintered compact according to claim 1 which consists of a substance which does not sinter said powder with big mean particle diameter with silicon carbide, but is carbonized after calcination.

[Claim 5]A manufacturing method of the porous silicon carbide sintered compact according to claim 1 which consists of a substance which silicon carbide and said powder which is not sintered are burned after calcination, and leaves an opening.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of the porous silicon carbide sintered compact used for various filters, especially the particulate filter for diesel power plants, and relates especially the pore diameter to the manufacturing method of a controllable porous silicon carbide sintered compact.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, as this kind of a silicon carbide sintered compact, there are some which were indicated, for example to JP,2-24785,B. The particle diameter of microcrystal of this silicon carbide sintered compact is an aggregate of beta type silicon carbide of 50 A or less. And polycrystal silicon carbide of 6 micrometers or less is mixed, and mean particle diameter is obtained by spherical beta type polycrystal silicon carbide powder whose mean particle diameter is 0.01-1 micrometer by calcinating the mixture at the temperature of 1750 to 2500 ** to it.

[0003] The above-mentioned porous sintered body is manufactured using the difference of the sintering speed of an ultrafine particle and polycrystal silicon carbide. And when the blending ratio of one of powder is one or less weight section, the point that a porous body cannot be manufactured is pointed out. In order to make a pore diameter uniform, it is indicated that the mean particle diameter of beta type polycrystal silicon carbide powder should be 6 micrometers or less.

[0004] Generally, when calcinating beta type silicon carbide, after the specific part in beta type silicon carbide powder starts unusual grain growth, the surrounding particles are absorbed by the portion and particles grow quickly. And all the crystal grain children of silicon carbide are formed in hexagon—head tabular, and the stoma whose average pore diameter is 20–60 micrometers is formed in a silicon carbide sintered compact.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, since the mechanism of grain growth was not able to be changed even if it changes the blending ratio of both powder when it is the above—mentioned former, the size of the pore diameter was controlled precisely and there was a problem that the porous silicon carbide sintered compact of a pore diameter which has a desired size could not be obtained.

[0006]If the ingredient which controls the unusual grain growth of silicon carbide powder is added, this invention, It is in providing the manufacturing method of the porous silicon carbide sintered compact which the knowledge of the uniform crystal of a size being generated is carried out, it is made based on the knowledge, and the purpose controls the size of a pore diameter precisely, and can manufacture certainly the silicon carbide sintered compact which has a desired pore diameter.

[0007]

[Means for Solving the Problem and its Function]In order to attain the above-mentioned purpose, it is required for beta type polycrystal silicon carbide whose mean particle diameter is 0.1-5 micrometers to mix larger powder which is within the limits whose mean particle diameter

is 0.5-100 micrometers than mean particle diameter of beta type polycrystal silicon carbide, and to calcinate the mixture at temperature of 1700-2300 **.

[0008]If another powder with big particle diameter is mixed and sintered in beta type polycrystal silicon carbide powder, as shown in <u>drawing 1</u>, grain growth of beta type silicon carbide particles P2 will arise in the narrow field E divided by two or more particles P1 with big particle diameter. Thereby, a size of microcrystal exceeds 50 A and beta type porous silicon carbide sintered compact with the uniform size can be manufactured.

[0009]And a sintered compact which has a desired pore diameter within the limits of 1 micrometer – 60 micrometers can be manufactured by setting up suitably loadings and particle diameter of said both powder. Mean particle diameter of beta type polycrystal silicon carbide used as a sintered material needs to be within the limits of 0.1–5 micrometers. The reason is for crystal growth of beta type silicon carbide not to happen easily, when distribution of the shape of a single particle in inside of a Plastic solid becomes it difficult that mean particle diameter is less than 0.1 micrometer and 5 micrometers is exceeded. Powder mixed by powder of said polycrystal silicon carbide is within the limits in which the mean particle diameter is 0.5–100 micrometers, and needs to be larger powder than that of beta type polycrystal silicon carbide. When a division of crystal growth is no longer formed when mean particle diameter of powder mixed is less than 0.5 micrometer, and exceeding 100 micrometers undesirably, sintered compact associative strength becomes weak and is not preferred. When mean particle diameter of the aforementioned powder mixed is smaller than mean particle diameter of polycrystal silicon carbide, section forming of said field E cannot be carried out.

[0010]Calcination temperature needs to be within the limits of 1700–2300 **. When sintering of silicon carbide does not advance in a case below 1700 ** but 2300 ** is exceeded to it, it is for silicon carbide to fuse.

[0011]As for said powder with big mean particle diameter, it is desirable to carry out solid phase sintering to silicon carbide, and to have decomposition temperature higher than said calcination temperature. This is because it becomes impossible to hold said field E if a solid state is not maintained at the time of calcination. Therefore, as for said powder with big mean particle diameter, it is preferred that it is carbide, such as alpha type silicon carbide, titanium carbide, carbonization thallium, tungsten carbide, carbonization zinc, and vanadium carbide.

[0012]On the other hand, said powder with big mean particle diameter may be a substance which is not sintered with silicon carbide but is carbonized after calcination. This is because influence cannot attain to grain growth of beta type silicon carbide and decomposition removal can be carried out by an oxidizing atmosphere after calcination, if sintering does not arise. An epoxy resin is mentioned as the example.

[0013] Silicon carbide and said powder which is not sintered may be substances which it is burned after calcination and leave an opening. This is because influence does not attain to grain growth of beta type silicon carbide, it is made to burn after calcination and it can remove, if sintering does not arise. An amorphous carbon and graphite—grains child etc. are mentioned as the example.

[0014]

[Example]Hereafter, Example 1 and Example 2 which materialized this invention are described. [Example 1] After blending alpha type silicon—carbide—powder 30 weight section with a mean particle diameter of 8 micrometers and cellulose type binder 20 weight section with beta type polycrystal silicon—carbide—powder 70 weight section with a mean particle diameter of 0.3 micrometer and kneading the compound, the 1—mm—thick sheet—shaped molded product was obtained by extrusion molding. After degreasing this molded product, it calcinated at 2080 ** under argon atmosphere for 1 hour, and the porous silicon carbide sintered compact was obtained. When the pore diameter of this sintered compact was measured by the mercury porosimetry, as shown in drawing 2, the pore diameter center of a distribution existed in 15 micrometers, 95% of the stoma existed in within the limits which is plus—or—minus 2micrometer of that center of a distribution, and the distribution state was very sharp.

[Example 2] It replaced with alpha type silicon carbide powder in said Example 1, 22 weight sections of spherical epoxy resins (made in [NIPPON SHOKUBAI chemicals incorporated

company] trade name Epos Tarr) with a mean particle diameter of 15 micrometers were blended, and it was made to sinter by the same method as Example 1. This sintered compact was heated at 600 ** under the oxidizing atmosphere in 1 hour, and decomposition disappearance of the epoxy resin was carried out. Then, when the pore diameter of the sintered compact was measured by the mercury porosimetry, as shown in drawing 3, the pore diameter center of a distribution existed in 10 micrometers, 95% of the stoma existed in within the limits which is plus-or-minus 3micrometer of the center of a distribution, and the distribution state was very sharp.

[0015]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, this invention demonstrates the outstanding effect that the porous silicon carbide sintered compact which has a desired pore diameter can be manufactured certainly.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

Drawing 1 It is an explanatory view showing the mixed state of beta type polycrystal silicon carbide and the powder of bigger mean particle diameter than it.

[Drawing 2] It is a graph which shows the pore diameter distribution state of the sintered compact in Example 1.

[Drawing 3] It is a graph which shows the pore diameter distribution state of the sintered compact in Example 2.

[Translation done.]

A3

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-139861

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. ⁵		被別	記号	3	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 4 B	38/06			J	7202-4G		
	35/56	1 0	1	P	7310-4G		
F01N	3/02	3 0	1	В	7910-3G		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 4 頁)

		ľ		
(21)出願番号	特顧平3-297396	(71)出願人	000000158	
			イビデン株式会社	
(22)出顧日	平成3年(1991)11月13日		岐阜県大垣市神田町2丁目1番地	
	•	(72)発明者	伊藤 淳	
			岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビ	デ
			ン 株式会社大塩北工場内	
		(72)発明者	二官 健	
			岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビ	デ
			ン 株式会社大垣北工場内	
		(72)発明者	高田 孝三	
			岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビ	デ
			ン 株式会社大垣北工場内	
	j	(74)代理人	弁理士 恩田 博宣	
	•			

(54)【発明の名称】 多孔質炭化珪素焼結体の製造方法 (57)【要約】

【目的】 気孔径の大きさを精密に制御して、所望の気 孔径を有するディーゼルエンジン用のパティキュレート フィルタとして優れた特性を有する多孔質炭化珪素焼結 体を製造する方法を提供する。

【構成】 本発明では、先ず平均粒径が $0.1\sim5\mu$ mの β 型多結晶炭化珪素に、平均粒径が $0.5\sim100\mu$ mの範囲内でかつ β 型多結晶炭化珪素の平均粒径よりも大きい粉末を混合する。そして、その混合物を1700 $C\sim2300$ Cで焼成する。平均粒径が大きな粉末としては、例えば、炭化珪素と固相焼結し、前記焼成温度よりも高い分解温度を有する α 型炭化珪素等が用いられる。このような異常粒成長を抑制する粉末の添加により、大きさの均一な結晶が生成される。

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-139861

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

 (51)Int.Cl.*
 機別紀号
 庁内整理番号
 FI
 技術表示箇所

 C 0 4 B 38/06 35/56 1 0 1 P 7310-4G
 J 7202-4G

 F 0 1 N 3/02 3 0 1 B 7910-3G

審査請求 未請求 請求項の数5(全 4 頁)

(21)出顧番号	特顯平3-297398	(71)出顧人	00000158	
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			イビデン株式会社	
(22)出顧日	平成3年(1991)11月13日		岐阜県大垣市神田町2丁目1番地	
		(72)発明者	伊藤 淳	
			岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1	イピデ
		Í	ン 株式会社大垣北工場内	
		(72)発明者	二宮健	
			岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1	イビデ
		ł	ン 株式会社大垣北工場内	
		(72)発明者	高田 孝三	•
			岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1	イビデ
			ン 株式会社大垣北工場内	
		(74)代理人		
		ı		

(54) 【発明の名称 】 多孔質炭化珪素焼結体の製造方法 (57) 【要約】

【目的】 気孔径の大きさを精密に制御して、所望の気 孔径を有するディーゼルエンジン用のパティキュレート フィルタとして優れた特性を有する多孔質炭化珪素焼結 体を製造する方法を提供する。

【構成】 本発明では、先ず平均粒径が 0. 1~5μm の β型多結晶炭化珪素に、平均粒径が 0. 5~100μ mの範囲内でかつ β型多結晶炭化珪素の平均粒径よりも大きい粉末を混合する。そして、その混合物を1700℃~2300℃で焼成する。平均粒径が大きな粉末としては、例えば、炭化珪素と固相焼結し、前記焼成湿度よりも高い分解温度を有するα型炭化珪素等が用いられる。このような異常粒成長を抑制する粉末の添加により、大きさの均一な結晶が生成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒径が0.1~5μmのβ型多結晶炭化珪素に、平均粒径が0.5~100μmの範囲内でかつβ型多結晶炭化珪素の平均粒径よりも大きい粉末を混合し、その混合物を1700~2300℃の温度で焼成することにより、β型多孔質炭化珪素焼結体を製造する方法。

【請求項2】平均粒径が大きな前記粉末は炭化珪素と固相焼結し、前記焼成温度よりも高い分解温度を有する請求項1に記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【請求項3】平均粒径が大きな前記粉末は炭化物である 請求項2に記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【請求項4】平均粒径が大きな前記粉末は炭化珪素と焼結せず、焼成後に炭化する物質からなる請求項1に記載・の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【請求項5】炭化珪素と焼結しない前記粉末は焼成後に 燃焼させられて空隙を残す物質からなる請求項1に記載 の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は各種フィルター、特にディーゼルエンジン用のパティキュレートフィルターに利用される多孔質炭化珪素焼結体の製造方法に係り、特にその気孔径を制御可能な多孔質炭化珪素焼結体の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、この種の炭化珪素焼結体としては、例えば特公平2-24785号公報に記載されたものがある。この炭化珪素焼結体は結晶子の粒径が50オングストローム以下のβ型炭化珪素の集合体である。そして、平均粒径が0.01~1μmの球状のβ型多結晶炭化珪素粉末に、平均粒径が6μm以下の多結晶炭化珪素を混合し、その混合体を1750から2500℃の温度で焼成して得られたものである。

【0003】上記の多孔質焼結体は超微粒子と多結晶炭化珪素との焼結速度の差を利用して製造されている。そして、いずれか一方の粉末の配合割合が1重量部以下の場合、多孔質体を製造することができないという点が指摘されている。また、気孔径を均一にするには、8型多結晶炭化珪素粉末の平均粒径は6μm以下にするべきであるとも配載されている。

【0004】一般に、β型炭化珪素を焼成する場合、β型炭化珪素粉末中の特定の部位が異常粒成長を超こした後、その部分に周囲の粒子が吸収されて、粒子が急速に成長する。そして、炭化珪素の結晶粒子がすべて六角板状に形成されて、炭化珪素焼結体には平均気孔径が20~60μmの気孔が形成される。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来の 場合には、両粉末の配合割合を変更しても、粒成長のメ カニズムを変更することはできないため、気孔径の大き さを精密に制御して、所望の大きさを有する気孔径の多 孔質炭化珪素焼結体を得ることができないという問題が あった。

【0006】この発明は、炭化珪素粉末の異常粒成長を抑制する成分を添加すれば、大きさの均一な結晶が生成されることを知見し、その知見に基づいてなされたものであって、その目的は気孔径の大きさを精密に制御して、所望の気孔径を有する炭化珪素焼結体を確実に製造することが可能な多孔質炭化珪素焼結体の製造方法を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段及び作用】上記の目的を達成するためには、平均粒径が0.1~5μmのβ型多結晶炭化珪素に、平均粒径が0.5~100μmの範囲内でかつβ型多結晶炭化珪素の平均粒径よりも大きい粉末を混合し、その混合物を1700~2300℃の温度で焼成することが必要である。

【0008】 β 型多結晶炭化珪素粉末中に、粒径の大きな別の粉末を混合して焼結すると、図1に示すように、粒径の大きな複数の粒子P1によって区面された狭い領域E内で、 β 型炭化珪素粒子P2の粒成長が生じる。それにより、結晶子の大きさが50オングストロームを越え、かつその大きさの均一な β 型多孔質炭化珪素焼結体を製造できる。

【0009】そして、前記両粉末の配合量及び粒径を適宜に設定することにより、1 µm~60 µmの範囲内にて所望の気孔径を有する焼結体を製造できる。焼結材料として使用される 8型多結晶炭化珪素の平均粒径は、

0. $1\sim5\,\mu$ mの範囲内にあることが必要である。その理由は、平均粒径が $0.1\,\mu$ m未満であると、成形体中での単一粒子状の分散が困難になり、 $5\,\mu$ mを越えると、 β 型炭化珪素の結晶成長が起こり難いためである。

前記多結晶質炭化珪素の粉末に混合される粉末は、その平均粒径が $0.5\sim100\mu$ mの範囲内でかっ β 型多結晶炭化珪素のそれよりも大きい粉末であることが必要である。混合される粉末の平均粒径が 0.5μ m未満の場合には、結晶成長の区面が形成されなくなって好ましくなく、 100μ mを越える場合には、焼結体結合力が弱くなって好ましくない。また、前記の混合される粉末の平均粒径が多結晶炭化珪素の平均粒径よりも小さい場合には、前記領域Eを区面形成することができない。

【0010】焼成温度は1700~2300℃の範囲内であることが必要である。1700℃未満の場合には、 炭化珪素の焼結が進行せず、2300℃を越えると、炭 化珪素が溶融するためである。

【0011】平均粒径が大きな前配粉末は炭化珪素と固相焼結し、前配焼成温度よりも高い分解温度を有することが望ましい。その理由は、焼成時に固体状態が維持されないと、前配領域Eを保持できなくなるからである。

1970

従って、平均粒径が大きな前記粉末は、α型炭化珪素、 炭化チタン、炭化タリウム、炭化タングステン、炭化亜 鉛、炭化バナジウムなどの炭化物であることが好まし い。

【0012】一方、平均粒径が大きな前配粉末は炭化珪素と焼結せず、焼成後に炭化する物質であっても良い。その理由は、焼結が生じないのであればβ型炭化珪素の粒成長には影響が及ぶことがなく、焼成後に酸化雰囲気で分解除去することができるからである。その一例としては、エポキシ樹脂が挙げられる。

【0013】 炭化珪素と焼結しない前配粉末は、焼成後に燃焼させられて空隙を残す物質であっても良い。その理由は、焼結が生じないのであれば B型炭化珪素の粒成長には影響が及ぶことがなく、焼成後に燃焼させて除去することができるからである。その例としては、無定型炭素、黒鉛粒子等が挙げられる。

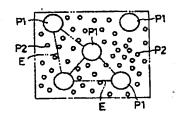
[0014]

4/5

【実施例】以下、この発明を具体化した実施例1及び実施例2について説明する。

[実施例1] 平均粒径0. 3μmのβ型多結晶炭化珪素粉末70重量部に、平均粒径8μmのα型炭化珪素粉末30重量部及び、セルロース系パインダー20重量部を配合し、その配合物を混練した後、押し出し成形によって、厚さ1mmのシート状成形物を得た。この成形物の脱脂を行った後、アルゴン雰囲気下、2080℃で1時間焼成して、多孔質炭化珪素焼結体を得た。この焼結体

[図1]



の気孔径を水銀ポロシメータで測定したところ、図 2 に 示すように 15μ mに気孔径分布中心が存在し、その分 布中心のプラスマイナス 2μ mの範囲内に気孔の 95% が存在して、分布状態はきわめてシャープであった。

【実施例2】前記実施例1におけるα型炭化珪素粉末に代えて、平均粒径15μmの球状エポキシ樹脂(商品名エポスター、日本触媒化学株式会社製)を22重量部配合し、実施例1と同様の方法で焼結させた。この焼結体を酸化雰囲気下、600℃で1時間で加熱して、エポキシ樹脂を分解消失させた。その後、焼結体の気孔径を水銀ポロシメータで測定したところ、図3に示すように10μmに気孔径分布中心が存在し、その分布中心のプラスマイナス3μmの範囲内に気孔の95%が存在して、分布状態はきわめてシャープであった。

[0015]

【発明の効果】以上詳述したようにこの発明は、所望の 気孔径を有する多孔質炭化珪素焼結体を確実に製造する ことができるという優れた効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 β型多結晶炭化珪素とそれよりも大きな平均粒 径の粉末との混合状態を示す説明図である。

【図2】実施例1における焼結体の気孔径分布状態を示すグラフである。

【図3】実施例2における焼結体の気孔径分布状態を示すグラフである。

[図2]

